

การวิเคราะห์การกัดกร่อนของท่อไอดงในโรงไฟฟ้าชีวมวลที่ใช้ ขานอ้อยเป็นเชื้อเพลิง

Corrosion Analysis of Superheat Tube in Bagasse-Fuel Biomass Power Plant

ณัฏฐ์ ธารีลาภ^{1*} นวรัตน์ วรอวยชัย² และ จิรศักดิ์ ธาระจักร³
Napachat Tareelap^{1*}, Nawarat Worauaychai²
and Jirasak Tharajak³

Recived: 22 May 2023

Revised: 19 July 2023

Accepted: 14 September 2023

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการวิเคราะห์การกัดกร่อนของท่อไอดงในโรงไฟฟ้าชีวมวลที่ใช้ขานอ้อยเป็นเชื้อเพลิง โดยวัสดุที่ใช้ศึกษาเป็นเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำเกรด STBA12 ผลการทดลองพบว่าในพาวลิงที่สะสมอยู่บนผิวท่อประกอบด้วยโพแทสเซียมซัลเฟต (K_2SO_4) โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) และสารประกอบยูเทคติกที่มีจุดหลอมเหลวต่ำเช่น $KCl-K_2SO_4$ เมื่อท่อมีการใช้งานในช่วงอุณหภูมิ 510-780 องศาเซลเซียส สารประกอบเกลือยูเทคติกเกิดการหลอมเหลว ซึ่งเกลือเหลวนี้นี้เป็นสารตั้งต้นที่สามารถกัดกร่อนท่อไอดงที่ทำมาจากเหล็กได้ จากการตรวจสอบภาคตัดขวางพบการกัดกร่อนที่เกิดจากการออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง (ชั้นออกไซด์) ที่ทำให้โลหะบางลงแบบสม่ำเสมอซึ่งเป็นการกัดกร่อนทั่วไปที่พบเมื่อมีการใช้งานโลหะที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ยังพบการกัดกร่อนแบบเฉพาะที่ ได้แก่ การกัดกร่อนจากกำมะถัน (S-attack) และการกัดกร่อนจากคลอรีน (Cl-attack) ที่เกิดจากเกลือเหลวและผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาซัลเฟชัน โดยการกัดกร่อนจากกำมะถันมีลักษณะ

¹ สาขาวิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย 10140

¹ Materials Technology Program, School of Energy, Environment and Materials, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, Thailand 10140

² ภาควิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง 10240

² Department of Materials Technology, Faculty of Science, Ramkhamhaeng University, Bangkok, Thailand 10240

³ สาขาวิชาวัสดุศาสตร์อุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร 10800

³ Division of Industrial Materials Science, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Phra Nakhon, Bangkok, Thailand 10800

*ผู้รับผิดชอบประสานงาน (Corresponding author) e-mail: napachat.tar@kmutt.ac.th

เป็นปลายแหลมเข้าไปในโลหะตามขอบเกรนลึกประมาณ 5-10 ไมครอน ในขณะที่การกัดกร่อนจากคลอรีนมีเกิดตามขอบเกรนเช่นกัน แต่มีความลึกประมาณ 20-50 ไมครอน โดยแหล่งของคลอรีนมาจากเกลือเหลวและผลิตภัณฑ์ที่มาจากปฏิกิริยาซัลเฟชันได้แก่ ก๊าซคลอรีน(Cl_2) และไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl)

คำสำคัญ: การกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูง การกัดกร่อนจากเกลือเหลว ท่อไอငံ พาวลิ่ง ชีวมวล

ABSTRACT

This work is aimed at corrosion analysis of STBA12 superheat tube from bagasse-fuel biomass power plant. The results indicated that the fouling on tube surface composed of K_2SO_4 , KCl and low-melting point eutectics compound such as $\text{KCl-K}_2\text{SO}_4$. In service the tube surface temperature was in a range of 510-780 °C at which eutectics compound melted. This high corrosive molten salt was a reactant for deterioration of steel superheat tube. Cross-sectional investigation found the uniform iron oxide layer which was a product from high temperature oxidation reaction. Additionally localized corrosion attacks, sulfur attack (S-attack) and chlorine attack (Cl-attack), were observed. The S-attack was a superficial and sharp attack about 5-10 μm depth along grain boundaries; whereas, the Cl-attack was a deep attack about 20-50 μm depth along grain boundaries. Source of chlorine was from molten salt and products of sulfation reaction such as chlorine gas (Cl_2) and hydrochloride (HCl)

Keywords: High temperature corrosion; Molten salt corrosion; Superheat tube; Fouling; Biomass

บทนำ

ปัจจุบันประเทศไทยมีแนวโน้มในการนำชีวมวล (Biomass) มาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนถ่านหินเพื่อลดผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมและเพิ่มมูลค่าให้กับชีวมวล โดยเฉพาะขานอ้อยที่นำมาผลิตไฟฟ้าเพื่อลดของเหลือทิ้งในอุตสาหกรรมการผลิตน้ำตาล อย่างไรก็ตามการใช้ชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้ของหม้อไอน้ำเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้านั้นส่งผลให้อุปกรณ์ในหม้อไอน้ำเกิดความเสียหายจากการกัดกร่อน [1] เนื่องจากในชีวมวลส่วนใหญ่ประกอบด้วยโลหะแอสคาไลน์ (Alkaline metal) และโลหะแอสคาไลน์เอิร์ท (Alkaline earth metal) เช่น โพแทสเซียม (K) โซเดียม (Na) แคลเซียม (Ca) และแมกนีเซียม (Mg) นอกจากนี้ยังพบคลอรีน (Cl) ซัลเฟอร์ (S) และโลหะหนักในกลุ่มของสังกะสี (Zn) และตะกั่ว (Pb) เป็นต้น [2, 3] เมื่อมีการเผาไหม้ชีวมวลก่อให้เกิดสารระเหยที่เป็นสารประกอบแอสคาไลน์กับก๊าซเสีย (Flue gas) โดยเฉพาะโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) [4] เมื่อก๊าซเสียที่ประกอบด้วยเคมีเหล่านี้เคลื่อนที่ผ่านท่อไอငံ (Superheat tube) ที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า ทำให้เกิดการควบแน่นของก๊าซเสียบนผิวท่อ ประกอบกับการเผาไหม้มีเถ้าลอย (Fly ash) เกิดขึ้น จึงทำให้เกิดการสะสมของอนุภาคเถ้าลอยในลักษณะชั้นของแข็งบนผิวท่อที่เรียกว่าพาวลิ่ง (Fouling) [5] ซึ่งส่งผลกระทบในด้านการนำความร้อนของอุปกรณ์ นอกจากนี้สารเคมีที่อยู่ในพาวลิ่ง เช่น โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) โพแทสเซียมซัลเฟต (K_2SO_4) สามารถรวมตัวกันเกิดเป็นสารประกอบยูเทคติก

(Eutectic mixture) ที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ เช่น สารประกอบ $\text{KCl-K}_2\text{SO}_4$ ที่มีจุดหลอมเหลว 694 องศาเซลเซียส สารประกอบ KCl-FeCl_2 ที่มีจุดหลอมเหลวเพียง 202-220 องศาเซลเซียส ซึ่งสารประกอบเหล่านี้สามารถหลอมเหลวเป็นเกลือเหลว (Molten salt) ที่อุณหภูมิใช้งานของท่อได้ เกลือเหลวนี้นี้มีฤทธิ์กัดกร่อนสามารถเร่งการกัดกร่อนให้เกิดความเสียหายกับอุปกรณ์ได้เร็วขึ้น [5-8] ความรุนแรงของการกัดกร่อนขึ้นอยู่กับชีวมวล สภาพการเผาไหม้ ชนิดของอุปกรณ์ รวมถึงปฏิกิริยาต่างๆ ที่เกิดขึ้นในระบบการเผาไหม้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาและวิเคราะห์การกัดกร่อนของท่อไอคองที่ทำจากเหล็กคาร์บอนต่ำในโรงไฟฟ้าชีวมวลที่ใช้ชานอ้อยเป็นเชื้อเพลิงเพื่อให้ทราบถึงปัจจัยที่ทำให้เกิดการกัดกร่อนและรูปแบบการกัดกร่อนที่พบ

วิธีดำเนินการวิจัย

1. วัสดุที่ใช้ศึกษา

วัสดุที่ใช้ศึกษาเป็นท่อไอคอง (Superheat tube) เหล็กกล้าคาร์บอนต่ำเกรด STBA12 ที่มีองค์ประกอบทางเคมีก่อนการใช้งานดัง Table 1 โดยท่อตัวอย่างที่ได้รับมาวิเคราะห์เป็นท่อไอคองของโรงไฟฟ้าชีวมวลที่ใช้ชานอ้อยเป็นเชื้อเพลิง มีอุณหภูมิที่ผิวท่อในระหว่างการใช้งานอยู่ในช่วง 510-780 องศาเซลเซียส อายุการใช้งานประมาณ 4 เดือน โดยท่อที่ผ่านการใช้งานแล้วซึ่งใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้แสดงใน Figure 1

Table 1 Chemical composition of STBA12 virgin tube analyzed by Optical emission spectroscopy (OES) technique

Specimen	Element (wt%)						
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
STBA12	0.122	0.244	0.562	0.011	0.007	0.107	0.533
							Bal.

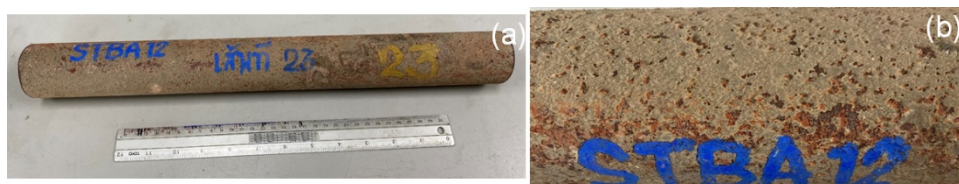


Figure 1 a) Superheat tube used in this study b) appearance of fouling on the tube

2. การวิเคราะห์ฟาวลิงบนผิวท่อไอคอง

2.1 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกเพื่อตรวจสอบสารประกอบในฟาวลิงที่ทำให้ท่อโลหะเกิดการกัดกร่อน โดยการดูดฟาวลิงจากผิวท่อ แล้วนำฟาวลิงไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8-Discover

2.2 วิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของฟาวลิง เพื่อตรวจสอบจุดหลอมเหลวของสารประกอบที่เป็นไปได้ในฟาวลิง ซึ่งสารประกอบนี้เป็นปัจจัยที่ทำให้ท่อเกิดการกัดกร่อน โดยการเตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนจะทำการดูดฟาวลิงจากผิวท่อแล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน (Simultaneous

thermal analyzer; STA) ยี่ห้อ Netzsch รุ่น STA449C ซึ่งเป็นเครื่องมือที่สามารถวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric analysis; TGA) ร่วมกับการวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์ (Differential thermal analysis; DTA) โดยเมื่อเริ่มทดสอบจะมีการให้ความร้อนกับสารตัวอย่างด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีตั้งแต่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส จนถึง 1400 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อัตราการไหล 20 มิลลิเมตรต่อนาที

3. การวิเคราะห์การกัดกร่อนบนผิวท่อไอโดง

สำหรับการวิเคราะห์การกัดกร่อนของท่อไอโดงนั้น นำตัวอย่างที่ได้รับมาตัดให้เป็นชิ้นขนาดเล็กด้วยเครื่องเจียรไฟฟ้าเพื่อนำไปวิเคราะห์การกัดกร่อนที่เกิดขึ้นบนผิวท่อไอโดงและภาคตัดขวางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและชุดวิเคราะห์ธาตุ (SEM-EDS) สำหรับการเตรียมชิ้นงานตัวอย่างเพื่อตรวจสอบภาคตัดขวาง (Cross-section) นั้น นำชิ้นงานที่ตัดเป็นชิ้นขนาดเล็กไปขึ้นตัวเรือนเย็น (Cold mounting) ด้วยเรซิน จากนั้นเตรียมผิวชิ้นงานทางโลหะวิทยาโดยการขัดหยาบด้วยกระดาษทรายเบอร์ 120 500 1200 และ 2000 จากนั้นขัดละเอียดด้วยผงขัดเพชรจนถึงขนาด 1 ไมครอนด้วยสารหล่อลื่นและแอลกอฮอล์

ผลการวิจัย

1. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟาวลิง

ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractogram) ของฟาวลิงที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงขานอ้อยบนท่อไอโดงที่ใช้ในการศึกษานี้แสดงใน Figure 2 โดยเมื่อนำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ไปเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS บ่งชี้ว่าฟาวลิงประกอบด้วยโพแทสเซียมซัลเฟต (K_2SO_4) และโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) เท่านั้น เพื่อเป็นการยืนยันผลการวิเคราะห์และตรวจสอบสารประกอบอื่นที่อาจมีอยู่ในฟาวลิงจึงทำการตรวจสอบฟาวลิงเพิ่มเติมด้วยเทคนิคทางความร้อนในหัวข้อต่อไป

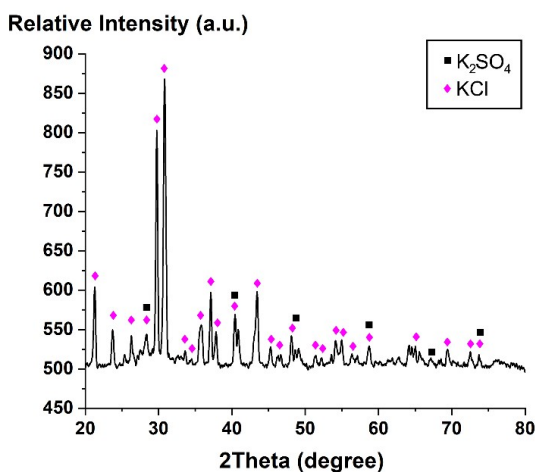


Figure 2 X-ray diffractogram of fouling collected from tube surface

2. สมบัติทางความร้อนของฟาวลิงบนท่อไอโดง

ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของฟาวลิงบนผิวท่อไอโดงแสดงใน Figure 3 โดยพิจารณาจากพีคปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic peak) ที่พบในการให้ความร้อนด้วยอัตราคงที่ในช่วงอุณหภูมิ 30-1400 องศาเซลเซียสซึ่งพบว่ามีปฏิกิริยาของฟาวลิงในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ดังนี้

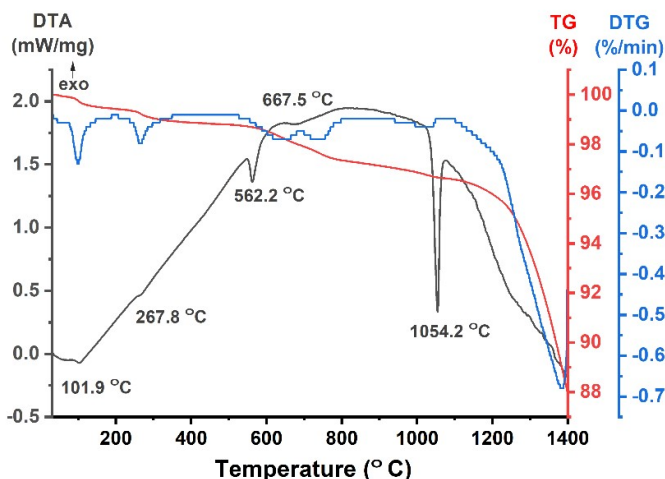


Figure 3 STA measurement of fouling collected from tube surface

ช่วงอุณหภูมิ 101.9 องศาเซลเซียสและ 267.8 องศาเซลเซียสพบเป็นพีคขนาดเล็ก เมื่อพิจารณาผล DTG พบว่ามีการหายไปของน้ำหนักรีดน้ำอย่าง ดังนั้นในช่วงอุณหภูมิทั้งสองนี้จึงเป็นช่วงของการระเหยน้ำจากสารตัวอย่างที่มีความชื้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Mlonka-Mędrala และคณะ [9] ที่พบการระเหยน้ำในช่วงอุณหภูมิ 25-300 องศาเซลเซียส

ที่อุณหภูมิ 562.2 องศาเซลเซียสพบพีคที่แสดงปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic peak) และมีการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักรีดน้ำเพียงเล็กน้อยซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Janz และคณะ [10] ที่มีการรายงานว่พีคที่พบเป็นสารประกอบยูเทคติก (Eutectics) $23.2\text{CaCl}_2\text{-}5.6\text{CaCrO}_4\text{-}71.2\text{KCl}$ ที่มีจุดหลอมเหลว 573 องศาเซลเซียส

ที่อุณหภูมิ 667.5 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นพีค Endothermic ขนาดเล็กและไม่พบการหายไปของน้ำหนักรีดน้ำอย่าง พีคที่อุณหภูมินี้มีความใกล้เคียงกับจุดหลอมเหลวของ $74.6\text{KCl-K}_2\text{SO}_4$ ที่ 688 องศาเซลเซียส [10] หรืออุณหภูมิยูเทคติกของเกลือ $\text{KCl-K}_2\text{SO}_4$ ที่ 694 องศาเซลเซียส [11] หรือจุดหลอมเหลวของ $18\text{CaSO}_4\text{-}79\text{KCl-}3\text{K}_2\text{SO}_4$ ที่อุณหภูมิ 675 องศาเซลเซียส [10]

ที่อุณหภูมิ 1054.2 องศาเซลเซียส ซึ่งไม่มีการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักรีดน้ำอย่าง ดังนั้นจึงมีความใกล้เคียงกับอุณหภูมิหลอมเหลวของ K_2SO_4 (1072 องศาเซลเซียส) [12]

เมื่อพิจารณาอุณหภูมิผิวท่อไอโดงที่วัดได้ในงานวิจัยนี้ซึ่งอยู่ในช่วง 510-780 องศาเซลเซียส และผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของฟาวลิงด้วย XRD ที่ประกอบด้วย K_2SO_4 และ KCl จึงมีความเป็นไปได้ว่าสารประกอบที่มีอยู่ในฟาวลิงเกิดการรวมตัวกันเป็นสารประกอบยูเทคติก ได้แก่ $23.2CaCl_2-5.6CaCrO_4-71.2KCl$ $74.6KCl-K_2SO_4$ $KCl-K_2SO_4$ และ $18CaSO_4-79KCl-3K_2SO_4$ ซึ่งสารประกอบยูเทคติกเหล่านี้เป็นสารประกอบจำพวกเกลือที่หลอมเหลวได้ที่อุณหภูมิการใช้งานของท่อไอโดง โดยเกลือเหล่านี้มีฤทธิ์กัดกร่อนจึงสร้างความเสียหายให้กับท่อไอโดงได้

3. ลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบทางเคมีของฟาวลิง

Figure 4 แสดงลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบทางเคมีของฟาวลิงบนผิวท่อไอโดง พบว่าฟาวลิงมีลักษณะเป็นก้อนแข็ง (ลูกศรชี้) และเมื่อวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุแบบแผนภาพ (EDS mapping) พบว่าก้อนแข็งดังกล่าวประกอบด้วยกำมะถัน (S) และโพแทสเซียม (K) เป็นองค์ประกอบหลัก ในขณะที่บริเวณโดยรอบยังคงเป็นเหล็กออกไซด์ ซึ่งก้อนแข็งนี้น่าจะเกิดจากการทำปฏิกิริยาทางเคมีของสารในหม้อไอน้ำระหว่างกระบวนการเผาไหม้สำหรับธาตุอื่นนั้น เนื่องจากชิ้นงานที่นำมาวิเคราะห์ผ่านการใช้งานในระบบการเผาไหม้ของชีวมวล ซึ่งในชีวมวลประกอบด้วยธาตุหลักคาร์บอน (C) ออกซิเจน (O) ที่มีส่วนในการเจริญเติบโตของชีวมวล และธาตุอื่นรวมทั้งโลหะหนักที่มีอยู่ในดินที่เพาะปลูกและปุ๋ย เมื่อมีการเผาไหม้ชีวมวลธาตุที่สะสมอยู่ในชีวมวลจะถูกปลดปล่อยออกมาและสะสมบนอุปกรณ์จึงสามารถตรวจพบได้

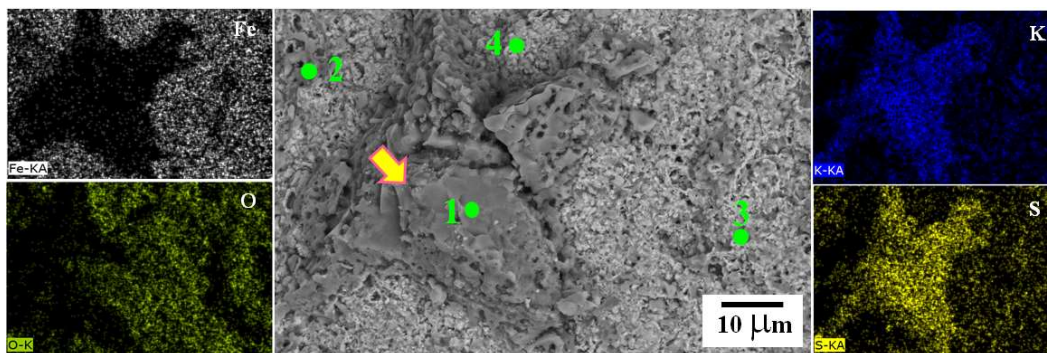


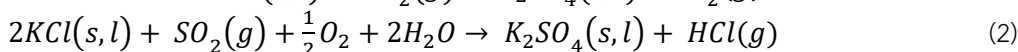
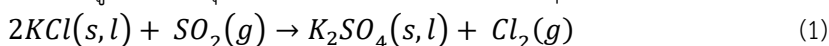
Figure 4 BSE-SEM image and EDS element mapping of fouling on tube surface

Table 2 EDS elemental analysis of area in Figure 4

Point	Element (wt%)										
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	K/S
1	1.83	37.73	0.71	0.63	0.65	1.38	17.07	38.21	-	Bal.	2.24
2	-	0.59	-	-	-	-	5.04	3.50	-	Bal.	0.69
3	2.01	34.38	-	-	-	-	1.13	0.9	-	Bal.	0.8
4	1.52	35.27	-	-	-	0.28	2.83	3.1	1.86	Bal.	1.09

เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของก้อนแข็งดังกล่าวด้วยเทคนิค EDS ได้ผลดัง Table 2 พบว่าบริเวณที่เป็นผิวแข็งนี้ประกอบด้วยกำมะถัน (S) และโพแทสเซียม (K) เป็นจำนวนมาก และพบแมกนีเซียม (Mg) โซเดียม (Na) และแคลเซียม (Ca) ซึ่งธาตุเหล่านี้สามารถเกิดเป็นสารประกอบยูเทคติกที่ทำให้เกิดการกัดกร่อนได้เช่นกัน โดยสัดส่วนของ K/S ในบริเวณผิวแข็งนี้มีค่าประมาณ 2.24 ซึ่งแตกต่างจากบริเวณอื่นที่ประกอบด้วยกำมะถันและโพแทสเซียมแต่มีสัดส่วน K/S น้อยกว่า 2 ส่วนคาร์บอนที่พบมาจากผิวเหล็กและฟาวลิง

เมื่อตรวจสอบในบริเวณอื่นจะเห็นว่าฟาวลิงที่พบมีลักษณะที่แตกต่างกัน โดยเฉพาะฟาวลิงที่มีลักษณะเป็นก้อนแข็ง ดังใน Figure 5 ซึ่งผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วย EDS ใน Table 3 นอกจากธาตุคาร์บอน (C) ออกซิเจน (O) และฟลูออรีน (F) ที่พบได้ทั่วไปแล้วในบริเวณนี้ยังคงมีสัดส่วนของ K/S ประมาณ 2-3 จึงเป็นไปได้ที่ฟาวลิงที่มีลักษณะเป็นก้อนแข็งนี้เป็น K_2SO_4 ที่มีสัดส่วน K/S ประมาณ 2 โดย K_2SO_4 นี้เกิดจากปฏิกิริยาซัลเฟชัน (Sulfation) ดังสมการ (1) และ (2) ตามที่มีการรายงานไว้ก่อนหน้านี้ [1, 5, 13] ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้ได้แก่ก๊าซคลอรีน (Cl_2) และ ไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl) สามารถทำให้โลหะเกิดการกัดกร่อน อีกทั้งสามารถรวมตัวกับสารประกอบอื่นเป็นสารประกอบยูเทคติกที่มีจุดหลอมเหลวต่ำหรือเกลือเหลวที่มีฤทธิ์กัดกร่อนได้



โดย (s) เป็นของแข็ง (l) เป็นของเหลว และ (g) เป็นก๊าซ

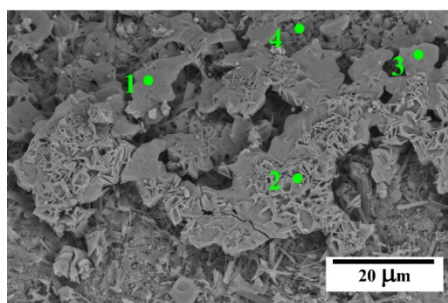


Figure 5 Surface morphology of fouling

Table 3 EDS elemental analysis of area in Figure 5

Point	Element (wt%)					
	C	O	F	S	K	K/S
1	1.94	42.85	-	18.50	36.70	1.98
2	1.38	33.79	-	19.65	45.18	2.30
3	1.83	35.66	-	19.55	42.96	2.20
4	1.93	37.65	1.08	17.64	41.70	2.36

อย่างไรก็ตามในบางบริเวณเช่นใน Figure 6 นอกเหนือจากที่พบโพแทสเซียมและกำมะถันแล้วยังพบคลอรีน (Cl) ซึ่งในบริเวณดังกล่าวนี้มีสัดส่วน K/S น้อยกว่า 2 ดังแสดงใน Table 4

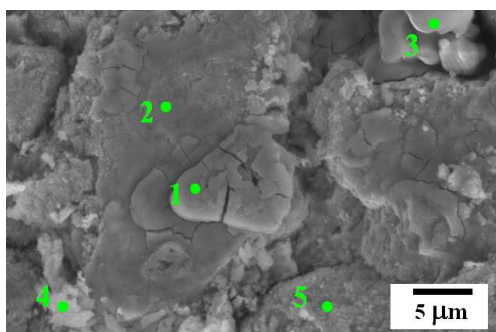
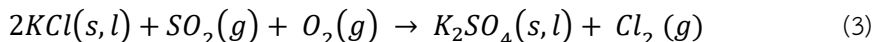


Figure 6 Different surface morphology of fouling

Table 4 EDS elemental analysis of area in Figure 6

Point	Element (wt%)							
	C	O	Si	S	Cl	K	Fe	K/S
1	-	30.09	-	1.81	1.37	2.65	Bal.	1.46
2	-	18.55	0.39	1.04	-	0.52	Bal.	0.50
3	-	36.54	-	1.64	1.12	2.43	Bal.	0.79
4	2.64	23.75	0.3	1.26	0.17	1.60	Bal.	1.27
5	2.39	32.30	-	-	-	0.76	Bal.	-

งานวิจัยก่อนหน้านี้ [5] ได้รายงานว่ KCl ที่มีอยู่ฟวาลิ่งสามารถทำปฏิกิริยากับ SO_2 เกิดเป็น K_2SO_4 ตามสมการ (3)



ในกรณีนี้อาจเป็นไปได้ว่าบริเวณที่พบ KCl เป็นบริเวณที่ยังทำปฏิกิริยากับ SO_2 ได้ไม่สมบูรณ์ที่จะเกิดเป็น K_2SO_4 จึงพบสัดส่วน K/S น้อยกว่า 2 ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ XRD ที่ในฟวาลิ่งมีทั้ง K_2SO_4 และ KCl อยู่ร่วมกัน

4. ลักษณะการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูง

ผลการตรวจสอบภาคตัดขวางและการกัดกร่อนของท่อไอตงในการศึกษานี้แสดงใน Figure 7 เมื่อวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุแบบแผนภาพ (EDS mapping) สามารถแยกบริเวณต่างๆ ในภาคตัดขวางเป็น 3 ส่วน ได้แก่ บริเวณท่อเหล็ก บริเวณของชั้นเหล็กออกไซด์และบริเวณที่มีการสะสมของฟวาลิ่งบนท่อเหล็ก สำหรับชั้นเหล็กออกไซด์นั้นเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างผิวเหล็กกับสิ่งแวดล้อมระหว่างการใช้งาน เมื่อเริ่มใช้ท่อใหม่ในระบบหม้อไอน้ำที่มีอุณหภูมิสูง เหล็กทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นเหล็กออกไซด์ (FeO) ซึ่งจะเห็นว่าในปฏิกิริยามีการใช้เหล็กเป็นตัวตั้งต้นปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่อท่อเหล็กดังกล่าวมีการใช้งานที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานาน ชั้นเหล็กออกไซด์จะหนาขึ้น ในขณะที่ความหนาของท่อเหล็กลดลงซึ่งเรียกปรากฏการณ์นี้ว่าการออกซิเดชันหรือการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูง (High temperature oxidation or corrosion) ซึ่งในการใช้งานสามารถตรวจวัดความหนาที่ลดลงเพื่อประเมินความเสี่ยงและสามารถดัดเปลี่ยนท่อก่อนเกิดความเสียหายได้ โดยการกัดกร่อนในลักษณะนี้ชั้นเหล็กออกไซด์ที่เกิดขึ้นทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง (Solid electrolyte) ที่ยอมให้อิเลคตรอนและไอออนผ่าน หากในสิ่งแวดล้อมมีไอออนที่มีฤทธิ์กัดกร่อน เช่น สารประกอบยูเรเนียมที่ปนเปื้อนในฟวาลิ่งสามารถผ่านชั้นออกไซด์นี้ลงไปทำปฏิกิริยากับผิวเหล็กด้านล่างได้ ดังนั้นการศึกษากัดกร่อนมักมีการตรวจสอบการกัดกร่อนบริเวณของเหล็กที่อยู่ใต้ชั้นเหล็กออกไซด์ดังหัวข้อที่ 5

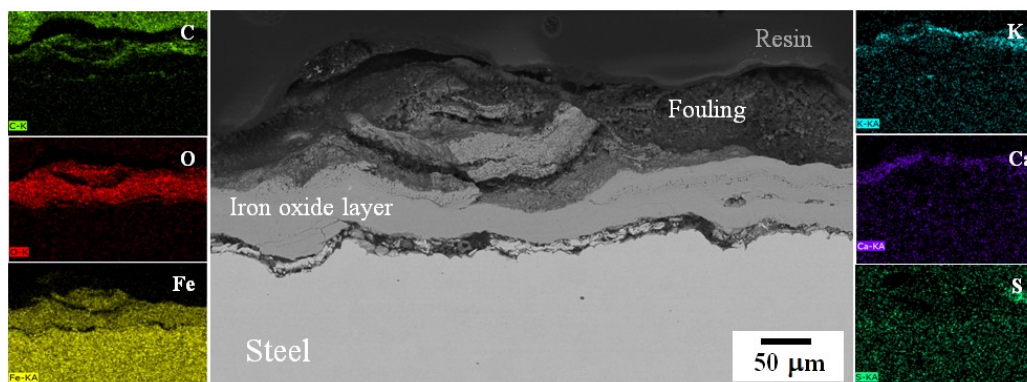


Figure 7 BSE-SEM cross-sectional image and EDS element mapping of high temperature oxidation layer

5. ลักษณะการกัดกร่อนที่เกิดจากฟาวลิง

การตรวจสอบภาคตัดขวาง รวมทั้งการกัดกร่อนที่พบแสดงใน Figure 8 ซึ่งผลของการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุแบบแผนภาพ (EDS mapping) พบชั้นแข็งของฟาวลิงบริเวณด้านบนที่ประกอบด้วยกำมะถันและโพแทสเซียมอย่างชัดเจนและเมื่อตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี (Table 5) พบสัดส่วนของ K/S ประมาณ 2-3 ของ K_2SO_4 สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์พื้นผิวของฟาวลิง

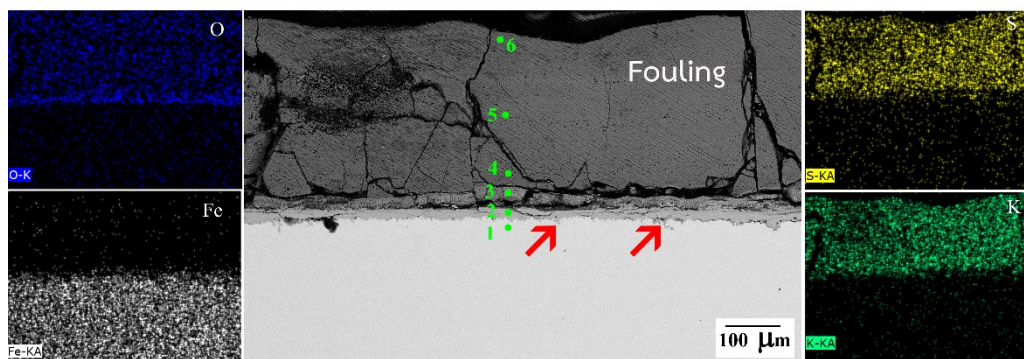


Figure 8 BSE-SEM cross-sectional image and EDS element mapping of fouling on the tube

Table 5 EDS elemental analysis of area in Figure 8

Point	Element (wt%)									
	C	O	Mg	Al	Si	P	S	K	Fe	K/S
1	4.02	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	-
2	4.68	29.83	-	-	0.70	-	0.91	-	Bal.	-
3	10.46	33.16	-	-	-	-	3.85	10.66	Bal.	2.76
4	10.28	44.91	-	-	-	-	11.92	32.12	Bal.	2.69
5	5.73	43.00	-	0.35	0.35	-	15.12	35.45	-	2.34
6	7.58	33.44	1.06	0.13	0.91	1.14	16.08	39.66	-	2.46

เมื่อสังเกตได้ชั้นของเหล็กออกไซด์หรือในส่วนของท่อเหล็กพบร่องรอยการกัดกร่อน (Corrosion attack) เข้าไปในเนื้อโลหะดังลูกศรชี้ใน Figure 8 ซึ่งเป็นการกัดกร่อนที่พบแบบเฉพาะที่ (Localized corrosion) ที่มีลักษณะของการกัดกร่อนเกิดตามแนวขอบเกรน (Figure 9) เมื่อตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีในบริเวณชั้นเนื้อเหล็กไป

ถึงขั้นออกไซด์และผลการตรวจสอบแสดงดัง Table 6 พบว่าเนื้อเหล็ก (จุดที่ 1) ซึ่งเป็นบริเวณที่ไม่มีร่องรอยการกัดกร่อนไม่พบธาตุกำมะถันและคลอรีน ในขณะที่บริเวณที่เป็นส่วนปลายของการกัดกร่อน (จุดที่ 2) พบทั้งธาตุกำมะถันและคลอรีน อย่างไรก็ตามในบริเวณที่ลึกขึ้นไปในชั้นของออกไซด์ (จุดที่ 3 และจุดที่ 4) พบเฉพาะธาตุกำมะถันแต่ไม่พบคลอรีน ด้วยธาตุกำมะถันเป็นธาตุที่เด่น มีปริมาณมากกว่าคลอรีนการกัดกร่อนในบริเวณนี้จึงมีสาเหตุมาจากกำมะถัน (S-attack) เป็นหลัก

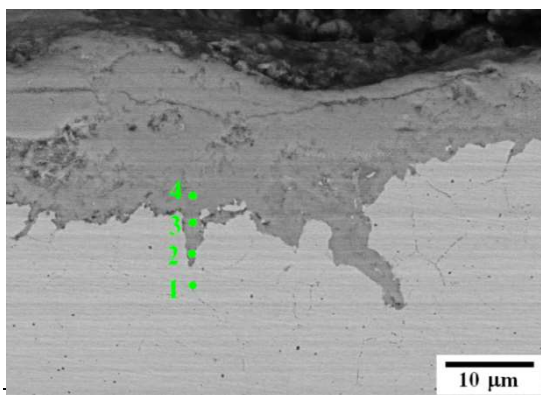


Figure 9 Appearance of corrosion attack by sulfur (S-attack)

Table 6 EDS elemental analysis of area in Figure 9

Point	Element (wt%)					
	O	Si	S	Cl	C	Fe
1	3.77	0.58	-	-	20.09	Bal.
2	21.70	-	0.59	0.52	19.38	Bal.
3	30.58	0.26	0.40	-	18.11	Bal.
4	29.79	0.18	4.55	-	20.51	Bal.

การกัดกร่อนที่เกิดจากกำมะถันนี้ มีความสอดคล้องกับรายงานวิจัยของ Montgomery และคณะ [14] ที่ลักษณะการกัดกร่อนจากกำมะถันมีลักษณะเป็นปลายแหลมลงมาตามขอบเกรน มีความลึกประมาณ 5-10 ไมครอน โดยมีปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องคือปฏิกิริยาซัลไฟเดชัน (Sulphidation) ตามสมการ (4)



อย่างไรก็ตามในส่วนปลายหรือหน้าของการกัดกร่อน (Corrosion front) ในบริเวณจุดที่ 2 ซึ่งเป็นส่วนที่ทำให้การกัดกร่อนขยายตัวต่อไปได้ มีการตรวจพบธาตุคลอรีนนอกเหนือจากกำมะถัน ซึ่งธาตุทั้งสองชนิดนี้เป็นตัวเร่งให้เกิดการกัดกร่อน จึงเป็นไปได้ว่าธาตุทั้งสองแข่งขัน (Compete) กันทำปฏิกิริยา หากธาตุใดมีปริมาณมากหรือเด่น การกัดกร่อนจะเกิดขึ้นตามกลไกปฏิกิริยาของธาตุนั้นๆ เพื่อให้เกิดความชัดเจนในรูปแบบการกัดกร่อนจึงทำการตรวจสอบลักษณะการกัดกร่อนในบริเวณอื่นดังใน Figure 10 ซึ่งพบลักษณะการกัดกร่อนที่แตกต่างไปจากการกัดกร่อนใน Figure 9

เมื่อตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วย EDS ในบริเวณที่เกิดการกัดกร่อนดังแสดงใน Table 7 พบธาตุคลอรีนเป็นหลัก และเมื่อเปรียบเทียบกับผลการกัดกร่อนที่เกิดจากกำมะถันพบว่า การกัดกร่อนที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของธาตุคลอรีนมีความลึกลงไปใ้เนื้อโลหะมากกว่า โดยความลึกที่พบอยู่ในช่วง 20-50 ไมครอน อย่างไรก็ตามการตรวจสอบยังพบธาตุกำมะถันในจุดที่ 6 ซึ่งอยู่ห่างจากทิศทางการขยายตัวของการกัดกร่อน (Corrosion front) และอยู่ลึกลงไปใ้ในชั้นของออกไซด์ จากผลการทดลองจึงเป็นไปได้ว่าการกัดกร่อนที่เกิดขึ้นสามารถเกิดได้จากทั้งกำมะถันและคลอรีน หากในบริเวณนั้นมีปริมาณกำมะถันมากหรือกำมะถันเด่น การกัดกร่อนที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเป็นปลายแหลมตามขอบเกรนที่มีความลึกประมาณ 5-10 ไมครอน แต่หากบริเวณดังกล่าวมีคลอรีนเด่น (Cl-attack) การกัดกร่อนจะมีลักษณะเป็นก้อน ต่างจากการกัดกร่อนที่เกิดจากกำมะถันและเกิดได้ลึกประมาณ 20-50 ไมครอนซึ่งลึกมากกว่าการกัดกร่อนที่เกิดจากกำมะถัน แต่การกัดกร่อนทั้ง 2 ชนิดพบตามขอบเกรนซึ่งเป็นบริเวณที่ธาตุต่างๆ สามารถแทรกเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าภายในเกรน

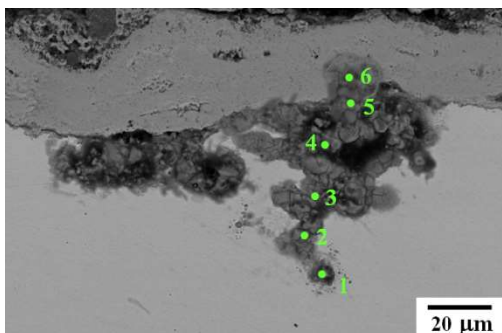


Figure 10 Appearance of corrosion attack by chlorine (Cl-attack)

Table 7 EDS elemental analysis of area in Figure 10

Point	Element (wt%)					
	C	O	Si	S	Cl	Fe
1	15.86	38.14	0.19	-	1.62	Bal.
2	17.91	35.25	0.28	-	0.85	Bal.
3	11.80	33.84	-	-	1.11	Bal.
4	6.40	13.37	-	-	2.35	Bal.
5	17.93	33.87	-	-	5.82	Bal.
6	18.78	30.14	0.33	0.62	3.16	Bal.

อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการวิเคราะห์การกัดกร่อนในท่อไอငของโรงไฟฟ้าชีวมวลที่ใช้ชานอ้อยเป็นเชื้อเพลิงเพื่อให้ทราบถึงสาเหตุและรูปแบบการกัดกร่อนที่เกิดขึ้น โดยชีวมวลชานอ้อยประกอบด้วยธาตุต่างๆ เช่น คาร์บอน (C) ออกซิเจน (O) รวมถึงธาตุที่มีผลต่อการกัดกร่อนเช่น โพแทสเซียม (K) โซเดียม (Na) แคลเซียม (Ca) กำมะถัน (S) คลอรีน (Cl) เมื่อเผาไหม้ชีวมวลทำให้เกิดสารระเหยที่เป็นสารประกอบแอลคาไลน์กับก๊าซเสีย (Flue gas) ควบแน่นบนผิวท่อไอင ประกอบกับการเผาไหม้มีเถ้าลอยเกิดขึ้นจึงทำให้เกิดการสะสมของอนุภาคเถ้าลอยในลักษณะชั้นของแข็งบนผิวท่อที่เรียกว่าฟาวลิ่ง ผลการวิเคราะห์ท่อไอငในหม้อไอน้ำที่ใช้ชานอ้อยเป็นเชื้อเพลิงพบการกัดกร่อนที่เกิดจากออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงซึ่งทำให้โลหะบางลงแบบสม่ำเสมอ และการกัดกร่อนแบบเฉพาะที่ (Localized corrosion) ซึ่งมีสาเหตุมาจากเคมีในฟาวลิ่งที่สะสมบนผิวท่อ โดยผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ฟาวลิ่งประกอบด้วย โพแทสเซียมซัลเฟต (K_2SO_4) โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาซัลเฟชัน ในสมการ (1)-(3) โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) สามารถทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) หรือก๊าซเสียได้เป็นโพแทสเซียมซัลเฟต (K_2SO_4) และผลิตภัณฑ์ที่มีฤทธิ์กัดกร่อน เช่น ก๊าซคลอรีน (Cl_2) ไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl) ที่ทำให้โลหะเกิดการกัดกร่อน นอกจาก KCl และ K_2SO_4 ที่พบจากการวิเคราะห์ด้วย XRD แล้ว เมื่อศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟาวลิ่งด้วยเทคนิค STA พบสารประกอบยูเทคติกที่เป็นไปได้เช่น $23.2CaCl_2-5.6CaCrO_4-71.2KCl$, $74.6KCl-K_2SO_4$, $KCl-K_2SO_4$ และ $18CaSO_4-79KCl-3K_2SO_4$ ซึ่งหลอมเหลวได้ในช่วงอุณหภูมิการใช้งานของท่อที่ 510-780 องศาเซลเซียส โดยสารประกอบยูเทคติกเหล่านี้เป็นสารประกอบจำพวกเกลือที่กัดกร่อนโลหะได้ ซึ่งเรียกว่าการกัดกร่อนจากเกลือเหลว (Molten salt corrosion) เมื่อตรวจสอบรูปแบบการกัดกร่อนแบบเฉพาะที่ที่พบในงานวิจัยนี้แบ่งเป็นสองลักษณะ ได้แก่ การกัดกร่อนที่เกิดจากกำมะถัน (S-attack) ที่มีลักษณะเป็นปลายแหลม กัดกร่อนลงตามขอบเกรนมีความลึกประมาณ 5-10 ไมครอน ซึ่งการกัดกร่อนประเภทนี้มาจากปฏิกิริยาซัลไฟเดชันตามสมการ (4) และการกัดกร่อนที่เกิดจากคลอรีน (Cl-attack) ซึ่งมีลักษณะเป็นก้อนและสามารถกัดกร่อนเนื้อโลหะได้ลึกประมาณ

20-50 ไมครอน ซึ่งมากกว่าการกัดกร่อนจากกำมะถัน การกัดกร่อนจากคลอรีนนี้แหล่งของคลอรีนนอกจากมาจากเกลือเหลวที่มีอยู่ในฟาวลิงแล้ว ยังมาจากก๊าซคลอรีน (Cl_2) และไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาซัลเฟชันด้วย จากแหล่งที่มาที่หลากหลายของคลอรีนทำให้การกัดกร่อนที่เกิดจากคลอรีนมีอัตราการกัดกร่อนที่มากกว่าการกัดกร่อนจากกำมะถันส่งผลให้อุปกรณ์เกิดความเสียหายได้เร็วมากขึ้น

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับงบประมาณสนับสนุนจากสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติและการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย (บันทึกข้อตกลงเลขที่ JRA-CO-2564-13595-TH รหัสโครงการ P-20-51767) ผู้วิจัยขอขอบคุณบริษัทโรงไฟฟ้าน้ำตาลขอนแก่น จำกัด ที่อนุเคราะห์ชิ้นงานสำหรับการวิเคราะห์

References

- [1] Niu, Y., et al. (2016). Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures. *Progress in Energy and Combustion Science*, 52, 1-61.
- [2] Hupa, M., et al. (2017). Biomass combustion technology development – It is all about chemical details. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(1), 113-134.
- [3] Jagustyn, B., et al. (2017). The content and emission factors of heavy metals in biomass used for energy purposes in the context of the requirements of international standards. *Journal of the Energy Institute*, 90(5), 704-714.
- [4] Blomberg, T. (2006). Which are the right test conditions for the simulation of high temperature alkali corrosion in biomass combustion?. *Materials and Corrosion*, 57(2), 170-175.
- [5] Nielsen, H. P., et al. (2000). The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired Boilers. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26(3), 283-298.
- [6] Mori, S., et al. (2022). Fireside and steamside performance in biomass power plant. *Materials at High Temperatures*. 39(2), 106-121.
- [7] Pettersson, J., et al. (2011). The Effects of KCl, K_2SO_4 and K_2CO_3 on the High Temperature Corrosion of a 304-Type Austenitic Stainless Steel. *Oxidation of Metals*, 76, 93-109.
- [8] Li, Y. S. & Spiegel, M. (2004). Internal Oxidation of Fe–Al Alloys in a KCl–Air Atmosphere at 650°C. *Oxidation of Metals*, 61, 303-322.
- [9] Mlonka-Mędrala, A., et al. (2020). Alkali metals association in biomass and their impact on ash melting behaviour. *Fuel*, 261, 116421.

Research Article

Journal of Advanced Development in Engineering and Science

Vol. 13 • No. 38 • September - December 2023

- [10] Janz, G.J., et al. (1979). *Physical properties data compilations relevant to energy storage. II. Molten salts: data on single and multi-component salt systems* (Research reports). Washington, D.C: National Bureau of Standards.
- [11] Blomberg, T., et al. (2004). Role of alkali hydroxides in the fireside corrosion of heat transfer surfaces, a Practical Approach. *Materials Science Forum*, 461-464, 883-890.
- [12] Arvelakis, S., et al. (2004). Simultaneous thermal analysis (STA) on ash from high-alkali biomass. *Energy & Fuels*, 18(4), 1076-1066.
- [13] Hu, Z., et al. (2014). Segmented kinetic investigation on condensed KCl sulfation in $SO_2/O_2/H_2O$ at 523-1023 K. *Energy & Fuels*, 28(12), 7560-7568
- [14] Montgomery, M., et al. (2008). Potential high temperature corrosion problems due to co-firing of biomass and fossil fuels. *Materials and Corrosion*, 59(10), 783-793.